

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開平 5 - 1 7 8 7 3 3

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 -178733

(43) 【公開日】 平成 5 年 ( 1 9 9 3 ) 7 月 2 0 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1993 (1993) July 20 day

(54) 【発明の名称】 油中水型乳化化粧料

(54) [Title of Invention] WATER-IN-OIL TYPE EMULSIFIED COSMETIC

(51) 【国際特許分類第 5 版】

(51) [International Patent Classification 5th Edition]

A61K 7/48 9051-4C

A61K 7/48 9051-4C

7/00 N 8615-4C

7/00 N 8615-4C

J 8615-4C

J 8615-4C

R 8615-4C

R 8615-4C

// C08L 83/04 LRZ 8319-4J

// C08L 83/04 LRZ 8319-4J

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 1

[Number of Claims] 1

【全頁数】 11

[Number of Pages in Document] 11

(21) 【出願番号】 特願平 3 - 3 4 6 3 5 4

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 3 -34 6354

(22) 【出願日】 平成 3 年 ( 1 9 9 1 ) 1 2 月 2 7 日

(22) [Application Date] 1991 (1991) December 27 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 000145862

[Applicant Code] 000145862

【氏名又は名称】 株式会社コーセー

[Name] KOSE CORPORATION (DN 69-054-3525)

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 3 丁目 6 番 2 号

[Address] Tokyo Chuo-ku Nihonbashi 3-6-2

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 橋 清美

[Name] Tachibana Kiyomi

【住所又は居所】 東京都北区栄町 4 8 番 1 8 号 株式会社コーセー研究所内

[Address] Inside of Tokyo Kita-ku Sakae-cho 48-18 Kose Corporation (DN 69-054-3525) research laboratory

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

(57) 【要約】

【構成】 次の成分 (a) ~ (c) (a) ペースト状シリコン組成物を含有する油相成分 (b) ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン系界面活性剤

(c) 水を含有する油中水型乳化化粧料。

【効果】 この油中水型乳化化粧料は、経時安定性に優れ、しかもべたつきや油っぽさがなく、さっぱりとした使用感を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次の成分 (a) ~ (c) (a) ペースト状シリコン組成物を含有する油相成分 (b) ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン系界面活性剤

(c) 水を含有することを特徴とする油中水型乳化化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、経時安定性に優れ、しかも使用感の良好な油中水型乳化化粧料に関する。

【0002】 乳化組成物は一般に水中油型 (O/W型) と油中水型 (W/O型) に大別され、このうち油中水型乳化組成物は水中油型乳化組成物に比べ、肌への親和性が良く、肌表面を油膜で被覆して水分の蒸散を防ぎ、肌を乾燥から保護したり、肌にトリートメント効果を付与するなどの性質から基礎化粧料として、また撥水性に優れ、化粧くずれが少ないことからメイクアップ化粧料などの化粧品や医薬品の基剤として広く用いられている。

【0003】 近年、油中水型乳化組成物において、さっぱりとしてべたつきが少なく、撥水性の良いものを得る為に、油剤としてシリコン油が使用されている。また、このような乳化組成物を調製する際、通常、乳化剤としては、シリコン油との相溶性が良い親油性のポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン系界面活性剤が汎用されている。

【0004】 しかしながら、このポリオキシアルキレン変性

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Constitution] Oil phase component (b) polyoxyalkylene modified organopolysiloxane-based surfactant which contains following component (a) to (c)(a) paste silicone composition.

(C) Water-in-oil type emulsified cosmetic which contains water.

[Effect(s)] This water-in-oil type emulsified cosmetic is superior in stability over time, furthermore a tackiness or oiliness is not, possesses refreshing feel in use.

[Claim(s)]

[Claim 1] Oil phase component (b) polyoxyalkylene modified organopolysiloxane-based surfactant which contains following component (a) to (c)(a) paste silicone composition.

(C) Water-in-oil type emulsified cosmetic which designates that water is contained as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention to be superior in stability over time, furthermore it regards the good water-in-oil type emulsified cosmetic of feel in use.

[0002] Emulsified composition is roughly classified by oil-in-water type (O/W type) and water-in-oil type (W/O type) generally, In addition it is superior in water repellency as basic cosmetic from or other property where as for water-in-oil type emulsified composition among these affinity to skin is good in comparison with oil-in-water type emulsified composition, covering skin surface with oil film, prevents the vaporizing of water, protects skin from drying, grants treatment effect to skin, it is used widely as base of make-up cosmetic or other cosmetics and the drug from fact that cosmetic loss is little.

[0003] Recently, in water-in-oil type emulsified composition, tackiness is little, silicone oil is used in order to obtain those where water repellency is good, as oil. In addition, when manufacturing this kind of emulsified composition, polyoxyalkylene modified organopolysiloxane-based surfactant of the lipophilic where compatibility of silicone oil is good usually, as the emulsifier, is widely used.

[0004] But, if only it combines this polyoxyalkylene modified

オルガノポリシロキサン系界面活性剤は、シリコン油が大量に含まれる乳化組成物に単に配合するだけでは、経時的に充分安定なものを得ることは難しく、こうした系で効果的な増粘、ゲル化剤は非常に少なかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、べたつきや油っぽさがなく、さっぱりした使用感を有し、安定した乳化系を有する油中水型乳化化粧料を得ることを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】斯かる実情において、本発明者は鋭意研究を行った結果、後記の新規なシリコン重合体の構造中に低粘度シリコン油を内包せしめたペースト状シリコン組成物を油相成分中に含有せしめると共に、乳化剤としてポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン系界面活性剤を用いることにより、経時安定性に優れ、使用感が良好で、化粧料等の基材として有用性の高い優れた油中水型乳化化粧料が得られることを見出し、本発明を完成した。

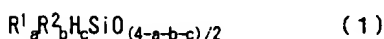
【0007】すなわち、本発明は次の成分(a)～(c)

(a) ペースト状シリコン組成物を含有する油相成分

(b) ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン系界面活性剤

(c) 水を含有することを特徴とする油中水型乳化化粧料を提供するものである。

【0008】本発明において、(a)成分に含有されるペースト状シリコン組成物は新規なものであり、一般式(1)



〔ここにR<sup>1</sup>は同種又は異種の炭素数1～18の非置換又は置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基又はハロゲン化炭化水素基、R<sup>2</sup>は一般式C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>d</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>e</sub>R<sup>3</sup>

〔ここにR<sup>3</sup>は水素原子又は炭素数1～10の飽和脂肪族炭化水素基もしくは-(CO)-R<sup>5</sup>(R<sup>5</sup>は炭素数1～5の飽和脂肪族炭化水素基)で示される基、dは2～200の整数、eは0～200の整数、d+eは3～200の整数、nは2～6〕で示されるポリオキシアルキレン基、aは1、0≤a≤2

organopolysiloxane-based surfactant, to emulsified composition where silicone oil is included in large amount simply, satisfactory stability as for obtaining the thing it was difficult to timewise, effective increased viscosity and gelling agent were very little with such system.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention] Therefore it is something which designates that water-in-oil type emulsified cosmetic which possesses emulsion where this invention is not a tackiness or oiliness, possesses the refreshing feel in use, stabilizes is obtained as objective.

[0006]

[Means to Solve the Problems] In such actual condition putting, As for this inventor as for result of doing diligent research, as in structure of novel silicone polymer of postscript paste silicone composition which low viscosity silicone oil encapsulation is done is contained in oil phase component, it is superior in stability over time by using the polyoxyalkylene modified organopolysiloxane-based surfactant as emulsifier, feel in use is good, fact that water-in-oil type emulsified cosmetic which usefulness is high as cosmetic or other material and is superior is acquired was discovered, this invention was completed.

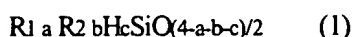
[0007] As for namely, this invention following component (a) to (c)

(A) Oil phase component which contains paste silicone composition

(B) Polyoxyalkylene modified organopolysiloxane-based surfactant

(C) It is something which offers water-in-oil type emulsified cosmetic which designates that water is contained as feature.

[0008] Regarding to this invention, paste silicone composition which is contained in component (a) is novel ones, General Formula (1)

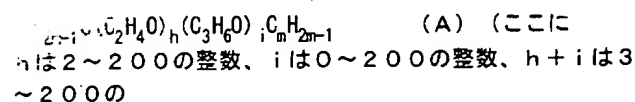


{ Here as for R<sup>1</sup> alkyl group of carbon number 1 to 18 unsubstituted or substituted of same kind or different kind, as for the aryl group, aralkyl group or halogenated hydrocarbon group and R<sup>2</sup> as for polyoxyalkylene group and the a which are shown with General Formula C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>d</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>e</sub>R<sup>3</sup> [Here as for R<sup>3</sup> as for group and d which are shown with hydrogen atom or carbon number 1 to 10 saturated aliphatic hydrocarbon group or -(CO)-R<sup>5</sup> (As for R<sup>5</sup> carbon number 1 to 5 saturated

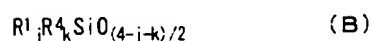
5、 $b$ は $0.001 \leq b \leq 1$ 、 $0$ 、 $c$ は $0.001 \leq c \leq 1$ 、 $0$ で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン、及び／又は一般式(2)



は上記と同じ、 $f$  は 1.  $0 \leq f \leq 3$ . 0、 $g$  は " $g \leq 1.5$ " で示されるオルガノヒドロジェサンと、一般式 (A)



整数、 $m$ は2～6)で示されるポリオキシアルキレン及び／  
又は一般式(B)

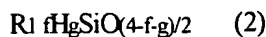


ここに $R^1$ は前記に同じ、 $R^4$ は末端に脂肪族不飽和基を有する炭素数2~10の1価炭化水素基、 $j$ は1、 $0 \leq j \leq 3$ 、 $0$ 、 $k$ は0、 $0.01 \leq k \leq 1$ 、5)で示されるオルガノポリシロキサンとの組合せにおいて、前記一般式(1)及び/又は一般式(A)で示される成分を必須成分とする合計量100重量部の組成物を、25℃における粘度が100cS以下である低粘度のシリコン油及び/又は多価アルコール3~200重量部の存在又は不存在下に付加重合させて得られるシリコン重合体100重量部と低粘度シリコン油5~1、000重量部とを剪断力下で混練して得られるものを指称するものである。

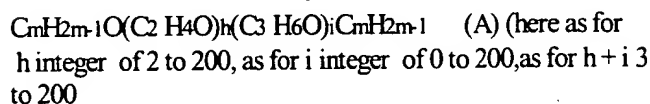
【０００９】本発明のペースト状シリコン組成物を構成するシリコン重合体はオルガノヒドロジェンポリシロキサンと脂肪族不飽和基含有化合物とを２５℃における粘度が１００ｃＳ以下であるシリコン油及び／又は多価アルコールの存在又は不存在下で付加重合させたものであるが、オルガノヒドロジェンポリシロキサン又は脂肪族不飽和基を含有する化合物のいずれかがポリオキシアルキレン基を含有することが必須要件とされるものである。

【0010】従って、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと脂肪族不飽和基含有化合物との組合せについて例示すると、まず一方はポリオキシアルキレン基を含有する一般式（1）

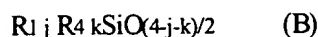
aliphatic hydrocarbon group) integer of 2 to 200, as for e integer of 0 to 200, as for d + e integer of the 3 to 200, as for n 2 to 6] as for 1.0 a 2.5 and the b as for 0.001 b 1. 0 and c organo hydrogen polysiloxane and and/or General Formula (2) which are shown with 0.001 c 1.0},



Are shown with (Here as for R1 same as description above, as for f as for 1.0 f 3.0 and g 0.001 g 1.5) organo hydrogen polysiloxane and General Formula (A) which



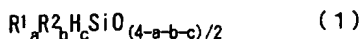
Integer  $n$  and  $m$  are shown 2 to 6) with polyoxyalkylene and/or  
General Formula (B)



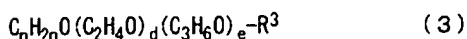
Addition polymerization doing under presence or absence of silicic acid and/or polyhydric alcohol 3 to 200 parts by weight of low viscosity where the viscosity in composition of total amount 100 parts by weight which designates component which is shown with aforementioned General Formula (1) and/or General Formula (A) at time of combining with the organopolysiloxane which is shown with (Here as for R<sub>1</sub> same to description above, as for R<sub>4</sub> as for carbon number 2 to 10 monovalent hydrocarbon group and j which possess aliphatic unsaturated group in end as for 1.0 j 3.0 and k 0.001 k 1.5), as essential component, 25 °C is 100 cs or less kneading with silicone polymer 100 parts by weight and low viscosity silicone oil 5 to 1,000 parts by weight which are acquired under the shear stress, it is something which those which are acquired finger is named.

[0009] As for silicone polymer which forms paste silicone composition of this invention organo hydrogen polysiloxane and aliphatic unsaturated group containing compound it is something which addition polymerization is done under presence or absence of the silicone oil and/or polyhydric alcohol where viscosity in 25 °C is 100 cs or less, but with organo hydrogen polysiloxane it is something where it makes essential requisite that any of compound which contains aliphatic unsaturated group contains polyoxyalkylene group.

[0010] Therefore, concerning combination with organo hydrogen polysiloxane and aliphatic unsaturated group containing compound, when it illustrates, first as for one side General Formula (1) which contains the polyoxyalkylene group,



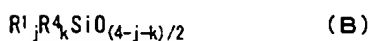
で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンで、 $R^1$  がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ベンジル基、フェネチル基などのアラールキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合している水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基などから選択される、同一又は異種の炭素数 1～18 の非置換又は置換のアルキル基、アリール基、アラールキル基又はハロゲン化炭化水素基、 $R^2$  が一般式 (3)



で示され、 $R^3$  が水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などの炭素数 1～10 の飽和脂肪族炭化水素基、もしくは式  $-(CO)-R^5$  で示され、 $R^5$  が炭素数 1～5 の飽和脂肪族炭化水素基であり、 $d$  が 2～200 の整数、 $e$  が 0～200 の整数、 $d+e$  は 3～200 の整数、 $n$  が 2～6 であるポリオキシアルキレン基であるものとされる。

【0011】なお、この  $a$ 、 $b$ 、 $c$  値の  $a$  について 1. 0 未満では得られた重合体がシリコン油に対して十分に膨潤せず、2. 5 より大きいと得られる重合体をシリコン油と剪断力下で混練処理して得られるペースト状組成物に水分を十分に分散させることができないので 1.  $0 \leq a \leq 2.5$ 、好ましくは 1. 0～2. 0 とすることが必要であり、 $b$  については 0. 001 未満では得られる重合体をシリコン油と剪断力下で混練処理して得たペースト状組成物が水に十分に分散せず、1. 0 より大きいと得られる重合体のシリコン油への膨潤性が十分でなくなるので 0.  $001 \leq b \leq 1.0$ 、好ましくは 0. 005～1. 0 とされるし、 $c$  については 0. 001 未満では付加重合により得られる重合体に 3 次元構造体の形成が困難となり、シリコン油の増粘性に乏しいものとなり、1. 0 より大きいと付加重合により形成される 3 次元構造体の架橋密度が高くなりすぎ、シリコン油を安定に保持することができないので、0.  $001 \leq c \leq 1.0$ 、好ましくは 0. 005～1. 0 とされるものである。

【0012】しかして、この一般式 (1) で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと組合わされるものは一般式 (B)



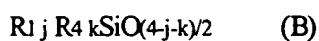
So with organo hydrogen polysiloxane which is shown, it is selected from chloromethyl group and the trifluoropropyl group etc which substitute one part or all of hydrogen atom which  $R^1$  has connected to carbon atom of methyl group, ethyl group, propyl group, the butyl group or other alkyl group, phenyl group, tolyl group or other aryl group, benzyl group, phenethyl group or other aralkyl group or these bases with the halogen atom, alkyl group of carbon number 1 to 18 unsubstituted or substituted of same or different kind, aryl group, aralkyl group or halogenated hydrocarbon group and  $R^2$  general formula (3)



So it is shown,  $R^3$  is shown with hydrogen atom or methyl group, ethyl group, the propyl group, butyl group, pentyl group, hexyl group, heptyl group, octyl group or other carbon number 1 to 10 saturated aliphatic hydrocarbon group, or the type  $-(CO)-R^5$ ,  $R^5$  is carbon number 1 to 5 saturated aliphatic hydrocarbon group,  $d$  integer of 2 to 200, the  $e$  integer of 0 to 200, as for  $d+e$  integer of the 3 to 200, are a polyoxyalkylene group where  $n$  is 2 to 6.

[0011] Furthermore, Concerning  $a$  of this  $a$ ,  $b$ ,  $c$  value under 1.0 polymer which is acquired vis-a-vis silicone oil in fully swelling not to do, When it is larger than 2.5, kneading doing polymer which is acquired under silicone oil and shear stress, because it is not possible to disperse water to fully in paste composition which is acquired the 1.0 a 2.5, Being necessary to make preferably 1.0 to 2.0, to be, Under 0.001 kneading doing polymer which is acquired under the silicone oil and shear stress concerning  $b$ , paste composition which it acquires does not disperse to fully in water, When it is larger than 1.0, swellable to silicone oil of polymer which is acquired because it becomes not to be a fully 0.001 b 1.0, It makes preferably 0.005 to 1.0 and, Under 0.001 formation of 3-dimensional structure to become difficult in the polymer which is acquired by addition polymerization concerning  $c$ , to become something which is lacking in viscosity increasing property of silicone oil, when it is larger than 1.0, crosslink density of 3-dimensional structure which is formed by the addition polymerization to become too high, because it cannot keep silicone oil instability, it is something which makes 0.001 c 1.0 and preferably 0.005 to 1.0.

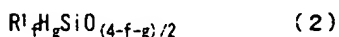
[0012] Therefore, organo hydrogen polysiloxane and group which are shown with this General Formula (1) those which it can be brought together General Formula (B),



で示され、 $R^1$  は前記と同じ、 $R^4$  は末端にビニル基、アリル基などのような脂肪族不飽和基を有する炭素数が2～10の1価炭化水素基、 $j$  は1.0未満では付加重合により形成される3次元構造体の架橋密度が高くなりすぎてシリコン油を安定に保持する重合体を得られず、3.0より大きいと付加重合により得られる重合体中における3次元構造体の形成が不十分となり、シリコン油の増粘性の乏しいものとなるので、 $1.0 \leq d \leq 3.0$ 、好ましくは $1.0 \sim 2.5$ とされ、 $k$ については0.001未満であると目的とする重合体中における3次元構造体の形成が困難となってシリコン油の増粘性の乏しいものとなり、1.5より大きいと付加重合により形成される3次元構造体の架橋密度が高くなりすぎて、シリコン油を安定に保持することができる重合体を得ることができなくなるので $0.001 \leq k \leq 1.5$ 、好ましくは $0.005 \sim 1.0$ とされる脂肪族不飽和基を含有するオルガノポリシロキサンとされるが、この一般式(1)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと一般式(B)で示されるオルガノポリシロキサンの混合物は以下混合物-Iと略記される。

【0013】尚、一般式(1)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと一般式(A)で示されるポリオキシアルキレンとの組合せを用いることもできる。

【0014】また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンと脂肪族不飽和基含有化合物と他の組合せについては、一般式(2)

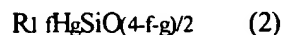


で示され、 $R^1$  が前記と同じで、 $f$  は1.0未満では得られた重合体のシリコン油への膨潤性が十分に得られず、3.0より大きいと付加重合により得られる重合体中に3次元構造を形成することが困難となり、シリコン油の増粘性が乏しいものとなるので $1.0 \leq f \leq 3.0$ 、好ましくは $1.0 \sim 2.5$ とされ、 $g$  は0.001未満であると付加重合により得られる重合体中に3次元構造を形成することが困難となり、シリコン油の増粘性が乏しいものとなり、1.5より大きいと付加重合により形成される3次元構造の架橋密度が高くなりすぎて得られる重合体がシリコン油を安定に保持しなくなるので $0.001 \leq g \leq 1.5$ 、好ましくは $0.005 \sim 1.0$ であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと一般式(A)

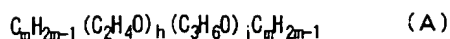
So to be shown, As for  $R^1$  description above same, As for  $R^4$  i n end vinyl group, It possesses allyl group or other aliphatic unsaturated group carbon number 2 to 10 monovalent hydrocarbon group, As for  $j$  polymer where under 1.0 crosslink density of the 3-dimensional structure which is formed by addition polymerization becomes too high and keeps the silicone oil in stability is acquired, When it is larger than 3.0, formation of 3-dimensional structure in in the polymer which is acquired by addition polymerization with insufficient to become, It becomes something where viscosity increasing property of silicone oil is scanty because,  $1.0 \leq d \leq 3.0$ , preferably 1.0 to 2.5 to be done, When it is under 0.001, concerning  $k$  formation of the 3-dimensional structure in in polymer which is made objective becoming difficult, with something where viscosity increasing property of silicone oil is scanty to become, When it is larger than 1.5, crosslink density of 3-dimensional structure which is formed by addition polymerization becoming too high, because it cannot acquire the polymer which can keep silicone oil in stability and becomes it makes the organopolysiloxane which contains aliphatic unsaturated group which makes 0.001  $k \leq 1.5$  and preferably 0.005 to 1.0, but blend of organopolysiloxane which is shown with organo hydrogen polysiloxane and General Formula (B) which are shown with this General Formula (1) is briefly described or less blend -I.

[0013] Furthermore it is possible also to use combination with organo hydrogen polysiloxane which is shown with General Formula (1) and polyoxyalkylene which is shown with the General Formula (A).

[0014] In addition, concerning other combination with this organo hydrogen polysiloxane and the aliphatic unsaturated group containing compound, General Formula (2)



So to be shown,  $R^1$  same as description above being,  $f$  under 1.0 swellable to silicone oil of polymer which is acquired is acquired by fully, When it is larger than 3.0, forming 3-dimensional structure in polymer which is acquired by addition polymerization with difficult to become, Because it becomes something where viscosity increasing property of silicone oil is scanty the  $1.0 \leq f \leq 3.0$ , preferably 1.0 to 2.5 to be done, As for  $g$  when it is under 0.001, forming 3-dimensional structure in the polymer which is acquired by addition polymerization with difficult to become, To become something where viscosity increasing property of silicone oil is scanty, when it is larger than 1.5, crosslink density of 3-dimensional structure which is formed by the addition polymerization becoming too high, because polymer which is acquired stops keeping silicone oil in stability organo hydrogen polysiloxane and General Formula (A) which are a 0.001  $g \leq 1.5$  and a preferably 0.005 to 1.



で示され、 $h$ は2～200、好ましくは5～100、 $i$ は0～200、好ましくは0～100であり、得られる重合体に水を十分に分散させるためには $h/i \geq 1$ であることが望ましく、 $m$ は2～6、好ましくは3～6であるポリオキシアルキレンとの混合物（以下混合物-Iと略記する）が例示される。

【0015】本発明において、混合物-I又は-IIを付加重合する際に使用される25℃における粘度が100cS以下である低粘度シリコン油としては直鎖状又は分枝状メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、エチルポリシロキサン、エチルメチルポリシロキサン、エチルフェニルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンなどのような環状ジメチルポリシロキサンなどが挙げられるが、これらは25℃における粘度が100cS以下のものであればその粘度は特に限定されず、これは好ましくは粘度が50cS以下のものとするのがよいが、これらは単独で用いても2種以上の混合物であってもよい。

【0016】また、多価アルコールとしてはエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリンなどが例示されるが、これらは単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

【0017】低粘度シリコン油及び/又は多価アルコールの量は上記した混合物-I又は-IIの100重量部に対して3～200重量部が好ましい。低粘度シリコン油及び/又は多価アルコールの存在下付加重合を行うと、これらを含有了な重合体を得られ、これらの不存在下付加重合して得られるものに比較し、シリコン油に対し高い膨潤性を示し、優れた増粘性を示すようになる。

【0018】なお、この混合物-I又は-IIの付加重合は、例えば塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸又は塩化白金酸-ビニルシロキサン錯体などのような公知の白金化合物触媒又はロジウム化合物触媒の存在下に、室温又は50～150℃の加温下に反応させて行えばよい。

【0019】この場合には必要に応じ有機溶剤を使用してもよく、これにはメタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノールなどの脂肪族アルコール、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、 $n$ -ペンタン、 $n$ -ヘキ

0,



So it is shown, it is desirable as for  $h$  as for 2 to 200, the preferably 5 to 100 and  $i$  to be a 0 to 200 and a preferably 0 to 100, in order to disperse water to fully in polymer which is acquired, to be a  $h/i \geq 1$ , as for  $m$  blend (Below blend -II you briefly describe.) of polyoxyalkylene which is a 2 to 6 and a preferably 3 to 6 is illustrated.

【0015】In this invention regarding. When addition polymerization on doing blend-I or-II, as low viscosity silicone oil where viscosity in the 25 °C which is used is 100 cs or less straight chain or branched methyl polysiloxane, You can list methylphenyl polysiloxane, ethyl polysiloxane, ethyl methyl polysiloxane, ethyl phenyl polysiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane and the decamethylcyclopentasiloxane or other cyclic dimethyl polysiloxane etc, but as for these if viscosity in 25 °C is something of 100 cs or less, viscosity especially is not limited, as for this it is good for preferably viscosity to make those of 50 cs or less, but, these even when using with alone may be blend of 2 kinds or more.

【0016】In addition, ethylene glycol, 1,3-butylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, glycerine and the diglycerin etc are illustrated as polyhydric alcohol, but, these even when using with alone may jointly use 2 kinds or more.

【0017】As for quantity of low viscosity silicone oil and/or polyhydric alcohol 3 to 200 parts by weight is desirable vis-a-vis the 100 parts by weight of blend-I or-II which was inscribed. When under existing of low viscosity silicone oil and/or polyhydric alcohol addition polymerization is done, polymer which contains these is acquired, addition polymerization under these absence does and shows the high swellable by comparison with those which are acquired, vis-a-vis the silicone oil, reaches point where viscosity increasing property which is superior is shown.

【0018】Furthermore, addition polymerization of this blend-I or-II, for example chloroplatinic acid, alcohol-modified chloroplatinic acid or the chloroplatinic acid-vinyl siloxane complex or other public knowledge under existing of platinum compound catalyst or rhodium compound catalyst, reacting under heating room temperature or the 50 to 150 °C, it should have done.

【0019】In this case it is possible to use organic solvent according to need, the methanol, ethanol, 2-propanol, butanol or other aliphatic alcohol, benzene, toluene, the xylene or other aromatic hydrocarbon,  $n$ -pentane,  $n$ -hexane,

サン、シクロヘキサンなどの脂肪族又は脂環式炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、フッ化塩化炭化水素などのハロゲン化炭化水素が例示される。

[0020] このようにして得られたシリコン重合体100重量部に、低粘度シリコン油5～1,000重量部、好ましくは20～500重量部を分散混合したのち、剪断力下で混練処理するとペースト状の均一なシリコン組成物が得られる。

[0021] シリコン重合体の量がこの範囲よりも少なすぎると安定で良好なゲル構造を維持できず、逆に多すぎると肌上で重さを感じ、使用性、使用感が悪くなり、好ましくない。

[0022] ここで用いられるシリコン油は直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、これにはメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、エチルポリシロキサン、エチルメチルポリシロキサン、エチルフェニルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンのような環状のジメチルポリシロキサンなどが例示され、これらは単独でも2種以上の混合物であってもよい。

[0023] かくして得られたペースト状シリコン組成物は、(a)成分の油相成分中に10～90重量%（以下、単に%で示す）配合される。

[0024] また、(a)成分の油相成分には、前記ペースト状シリコン組成物以外に、通常の化粧品用乳化組成物に用いられる油剤を油相の均一性を欠かない範囲で配合することができる。かかる油剤としては、天然動・植物油、合成油のいずれをも使用でき、具体的には、流動パラフィン、スクワラン等の液状、ペースト状もしくは固形状の炭化水素、ワックス、高級脂肪酸、高級アルコール、エステル、グリセライド、シリコン系油剤等が挙げられる。

[0025] (a)成分は、全組成中に5～90%配合される。5%未満では組成物を油中水型とすることが難しく、90%を超えると組成物自体の感触が非常に悪くなり、化粧品基剤として好ましくない。

[0026] また、本発明の(b)成分であるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンは、常温で液状ないしペースト状のもので、本発明化粧品において乳化剤として機能するものである。具体的には次の一般式(4)～(6)で表わされるものが挙げられる。

[0027]

cyclohexane or other aliphatic or alicyclic hydrocarbon, dichloromethane, chloroform, the carbon tetrachloride, trichloroethane, trichloroethylene and fluorochlorohydrocarbon or other halogenated hydrocarbon are illustrated to this.

[0020] When in silicone polymer 100 parts by weight which it acquires in this way, after dispersing mixing low viscosity silicone oil 5 to 1,000 parts by weight and preferably 20 to 500 parts by weight, kneading are done under shear stress the uniform silicone composition of paste is acquired.

[0021] When quantity of silicone polymer when it is too little in comparison with this range not be able to maintain good gel structure in stability, it is many conversely, weight is felt on skin, use property and the feel in use become bad, are not desirable.

[0022] Silicone oil which is used here may be whichever of straight chain and the branched, methyl polysiloxane, methylphenyl polysiloxane, ethyl polysiloxane, ethyl methyl polysiloxane, ethyl phenyl polysiloxane, the octamethylcyclotetrasiloxane and dimethyl polysiloxane etc of cyclic like decamethylcyclopentasiloxane are illustrated in this, these may be blend of 2 kinds or more even with alone.

[0023] Paste silicone composition which it acquires in this way 10 to 90 weight% (Below, it shows simply with % ) is combined in the oil phase component of component (a).

[0024] In addition, in oil phase component of component (a), other than aforementioned paste silicone composition, oil which is used for emulsified composition for conventional cosmetic can be combined in range which does not lack uniformity of oil phase. As this oil, be able to use in each case of natural animal and plant oils and synthetic oil, concretely, hydrocarbon of liquid paraffin, squalane or other liquid state and paste or solid, you can list wax, higher aliphatic acid, higher alcohol, ester, glyceride and the silicone finish etc.

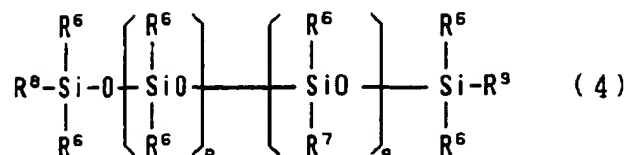
[0025] (A) Component 5 to 90 % is combined in total composition. Under 5 % what designates composition as water-in-oil type becomes difficult, when it exceeds 90 %, feel of composition itself very bad, is not desirable as cosmetic base.

[0026] In addition, polyoxyalkylene modified organopolysiloxane which is a component (b) of this invention with things such as liquid state or paste, in this invention cosmetic is something which functions as emulsifier with ambient temperature. You can list those which are displayed concretely with following general formula (4) to (6).

[0027]



【化1】



【0028】【式中、R<sup>6</sup>は炭素数1～5のアルキル基又はフェニル基、R<sup>7</sup>は式-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>s</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>t</sub>-R<sup>10</sup>

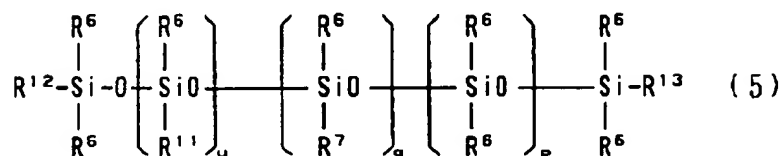
(R<sup>10</sup>は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基、rは1～5の数、sは1～50の数、tは0～30の数)で表わされる基、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はR<sup>6</sup>又はR<sup>7</sup>の何れか一つと同一の基、pは5～300の数、qは1～50の数を示す。但し、R<sup>6</sup>のすべてがフェニル基となることはない]

[Chemical Formula 1]

[0028] (In Formula, as for R<sup>6</sup> as for carbon number 1 to 5 alkyl group or phenyl group and R<sup>7</sup> as for the group and R<sup>8</sup> and R<sup>9</sup> which are displayed with type -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>s</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>t</sub>-R<sup>10</sup> (As for R<sup>10</sup> as for hydrogen atom or carbon number 1 to 5 alkyl group and r quantity of 1 to 5, as for s quantity of 1 to 50, as for t number of 0 to 30) the same basis as any one of R<sup>6</sup> or R<sup>7</sup>, as for p the quantity of 5 to 300, as for q quantity of 1 to 50 is shown. However, there are not times when everything of R<sup>6</sup> becomes the phenyl group. ]

【0029】

【化2】



【0030】【式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、p及びqは前記と同じ意味を示し、R<sup>11</sup>は炭素数2～20のアルキル基、R<sup>12</sup>及びR<sup>13</sup>はR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>又はR<sup>11</sup>の何れか一つと同一の基、uは1～30の数を示す。但し、R<sup>6</sup>のすべてがフェニル基となることはない]

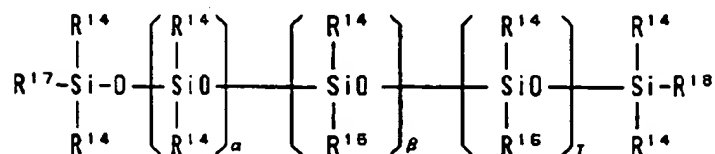
[0029]

[Chemical Formula 2]

[0030] (In Formula, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> and p and q show same meaning as description above as for R<sup>11</sup> as for carbon number 2 to 20 alkyl group and the R<sup>12</sup> and R<sup>13</sup> same basis as any one of R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> or R<sup>11</sup>, as for u show quantity of 1 to 30. However, there are not times when everything of R<sup>6</sup> becomes the phenyl group. ]

【0031】

【化3】



(6)

【0032】【式中、R<sup>14</sup>は炭素数1～4のアルキル基、R<sup>15</sup>は式-Q<sup>1</sup>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>y</sub>-R<sup>19</sup> (Q<sup>1</sup>は炭素数1～4の炭化水素基、R<sup>19</sup>は水素原子、炭素数1～4のアルキル基又はアセチル基、xは1以上の整数、yは0以上の整数)で

[0031]

[Chemical Formula 3]

[0032] (In Formula, as for R<sup>14</sup> as for carbon number 1 to 4 alkyl group and R<sup>15</sup> as for the group and R<sup>16</sup> which are displayed with type -Q<sup>1</sup>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>x</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>y</sub>-R<sup>19</sup> (As for Q<sup>1</sup> as for carbon number 1 to 4 hydrocarbon group and R<sup>19</sup> as for

表わされる基、 $R^{16}$ は式-Q2-O-R<sup>20</sup> (Q<sup>2</sup>は炭素数1~4の炭化水素基、R<sup>20</sup>は炭素数8~30の炭化水素基)で表わされる基、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ は $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 又は $R^{16}$ の何れか一つと同一の基、 $\alpha$ は0以上の整数、 $\beta$ 及び $\gamma$ は1以上の整数を示す。

(4)で表わされる化合物はポリエーテル変性シリコンで表わされるもので、例えばシリコンKF-945A(信越化学工業社製)、シリコンSH-3772C(東レ・ダウコーニングシリコン社製)等が挙げられる。

【0033】一般式(5)で表わされる化合物は、アルキルポリエーテル変性シリコンと称されるもので、例えばアビルWE-09(ゴールドシュミット社製)等が挙げられる。

【0034】一般式(6)で表わされる化合物は、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル共変性オルガノポリシロキサンで、これは文献未記載の化合物であるが、例えば後述の参考例に示す方法に従って、メチルヒドロジェンポリシロキサンをポリオキシアルキレンアルキルエーテルとアリルアルキルエーテルで共変性することにより容易に製造することができる。

【0035】これら(b)成分のポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン系界面活性剤は、油相成分中のペースト状シリコン組成物との相溶性が良いため、良好な乳化安定性を得ることができる。

【0036】(b)成分は、全組成中に0.01~10%、好ましくは0.5~5%配合される。0.01%未満では十分な乳化能を発揮できず、10%を超えると水油界面が強固なものとなりすぎ、感触的に重さ、べたつき等が生じ、好ましくない。

【0037】また、(c)成分の水は、全組成中に1~90%配合される。

【0038】本発明の油中水型乳化化粧料には、前記必須成分のほか、通常用いられる水性成分や油性成分、例えば保湿剤、防腐剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、美容成分、香料、水溶性高分子、体質顔料、着色顔料、光輝性顔料、有機粉体、疎水化処理顔料、タール色素などを、本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

hydrogen atom, carbon number 1 to 4 alkyl group or acetyl group and x integer of 1 or more, as for y integer of 0 or greater) as for group and  $R^{17}$  and  $R^{18}$  which are displayed with type -Q2-O-R<sup>20</sup> (As for Q<sup>2</sup> as for carbon number 1 to 4 hydrocarbon group and R<sup>20</sup> hydrocarbon group of carbon number 8 to 30) the same basis as any one of  $R^{14}$  and  $R^{15}$  or  $R^{16}$ , as for the integer of 0 or greater, as for and integer of 1 or more is shown.]

As for compound which is displayed with aforementioned general formula (4) being something which is named polyether modified silicone, you can list for example silicon KF-945A (Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DN 69-057-0064) supplied) and the silicon SH-3772C (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DB 69-066-9486) silicone supplied) etc.

[0033] As for compound which is displayed with general formula (5), being something which is named alkyl polyether modified silicone, you can list for example Abil WE-09 (Goldschmidt supplied) etc.

[0034] As for compound which is displayed with general formula (6), with polyoxyalkylene alkyl ether comodified organopolysiloxane, as for this it is a compound of unrecorded in the literature, but following to method which is shown in for example later mentioned Reference Example, it can produce easily the methyl hydrogen polysiloxane by comodification doing with polyoxyalkylene allyl ether and allyl alkyl ether.

[0035] Polyoxyalkylene modified organopolysiloxane-based surfactant of these component (b), because compatibility of paste silicone composition in oil phase component is good, can acquire good emulsification stability.

[0036] (B) Component, 0.01 to 10% and preferably 0.5 to 5% is combined in total composition. Under 0.01% not be able to show sufficient emulsification ability, when it exceeds the 10%, water-oil interface becomes strong ones over, weight and tackiness etc occur in sensual, are not desirable.

[0037] In addition, water of component (c) 1 to 90% is combined in the total composition.

[0038] In water-in-oil type emulsified cosmetic of this invention, other than aforementioned essential component, the aqueous component and oily component, for example humectant, antiseptic, antioxidant, ultraviolet absorber, the beauty component, fragrance, water soluble polymer, extender, coloring pigment, lustrous pigment, the organic powder, hydrophobic treatment pigment and tar pigment etc which usually, are used, can be combined in range which does not impair effect of the this invention.

【0039】本発明の油中水型乳化化粧料は、(a)成分中のペースト状シリコン組成物を予め調製して用いる以外は、通常の方法に従って乳化することにより製造でき、化粧料基材等として好適に使用することができる。

【0040】

【発明の効果】本発明の油中水型乳化化粧料は、経時安定性に優れ、しかもべたつきや油っぽさがなく、さっぱりとした使用感を有する。

【0041】

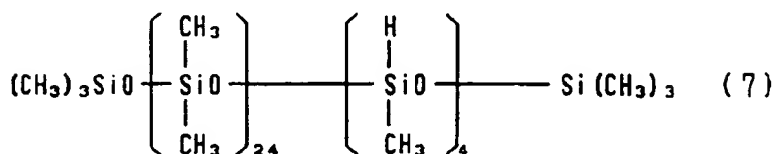
【実施例】次に参考例及び実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

#### 参考例 1

(1) 反応器中に平均組成式 (7)

【0042】

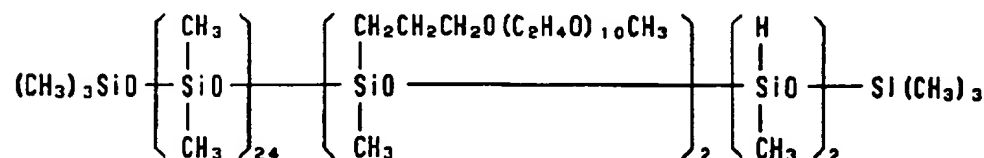
【化4】



【0043】で示されるオルガノ水素ポリシロキサン68g、エタノール100g、平均組成式が  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{CH}_3$  で示されるポリオキシアルキレン32g及び塩化白金酸3重量%のエタノール溶液0.3gを仕込み、内温を70～80℃に維持して2時間撹拌したのち、減圧下で溶媒を除去したところ、平均組成式 (8)

【0044】

【化5】



(8)

[0039] Be able to produce water-in-oil type emulsified cosmetic of this invention, you can use for ideal as the cosmetic substrate etc manufacturing paste silicone composition in component (a) beforehand, other than using, following to conventional method, by emulsifying.

[0040]

[Effects of the Invention] Water-in-oil type emulsified cosmetic of this invention is superior in stability over time, furthermore a tackiness or oiliness is not, possesses refreshing feel in use.

[0041]

[Working Example(s)] Listing Reference Example and Working Example next, furthermore you explain the this invention in detail.

#### Reference Example 1

(1) In reactor average composition formula (7)

[0042]

[Chemical Formula 4]

[0043] So organo hydrogen polysiloxane 68g which is shown, ethanol 100g, polyoxyalkylene 32g where average composition formula is shown with  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{CH}_3$ , After you insert ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt%, maintain internal temperature in the 70 to 80 °C and 2 hours agitating, when solvent is removed under the vacuum, average composition formula (8)

[0044]

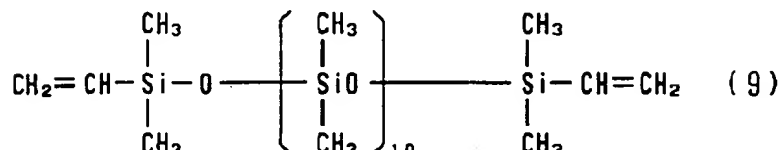
[Chemical Formula 5]

【0045】で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンが得られた。

(2) 反応器中に、前記(1)で得たオルガノハイドロジェンポリシロキサン100g、エタノール100g及び平均組成式(9)

【0046】

【化6】



【0047】で示されるジメチルビニルシリル末端封鎖ジメチルポリシロキサン28.9g及び塩化白金酸3重量%のエタノール溶液0.3gを仕込み、内温を70~80℃に維持して2時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去し、弾力性のある重合体を得た。

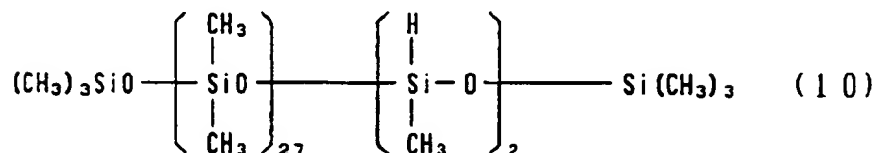
【0048】この重合体20重量部と、ジメチルポリシロキサン(粘度6cS)80重量部とを分散混合した後、三本ローレルミルにより剪断力下で十分混練してシリコン組成物を作製した。この組成物は、滑らかな感触を有し、粘度が32,000cPの均一なペースト状組成物であった。

【0049】参考例2

反応器中に、平均組成式(10)

【0050】

【化7】



【0051】で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン100g、エタノール62g、平均組成式が式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (11)で示されるポリオキシシアルキレン23.6g及び塩化白金酸3重量%のエタノール溶液0.3gを仕込み、内温を70~80℃に維持して2時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去し、粒状の重合体を得た。

[0045] So organo hydrogen polysiloxane which is shown acquired.

(2) In reactor, organo hydrogen polysiloxane 100g, ethanol 100g, and average composition formula (9) which are acquired with aforementioned (1),

[0046]

[Chemical Formula 6]

[0047] So dimethyl vinyl silyl end-capped chain dimethyl polysiloxane 28.9g which is shown, ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt% was inserted, internal temperature was maintained in 70 to 80 °C and 2 hours after agitating, solvent was removed under vacuum, polymer which has elasticity was acquired.

[0048] Fully kneading under shear stress after dispersing mixing this polymer 20 parts by weight and dimethyl polysiloxane (viscosity 6 cs) 80 parts by weight, with triple roll mill, it produced silicone composition. This composition had smooth feel, viscosity was uniform paste composition of 32,000 cP.

[0049] Reference Example 2

In reactor, average composition formula (10)

[0050]

[Chemical Formula 7]

[0051] So organo hydrogen polysiloxane 100g which is shown, ethanol 62g, polyoxyalkylene 23.6g where average composition formula is shown with  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (11), ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt% was inserted, internal temperature was maintained in the 70 to 80 °C and 2 hours after agitating, solvent was removed under the vacuum, polymer of particulate

【0052】得られた重合体33重量部と、ジメチルポリシロキサン（粘度6cS）67重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下で十分混練し、膨潤させてシリコン組成物を作製した。この組成物は、滑らかな感触を有し、粘度が24,800cPの均一なペースト状組成物であった。

#### 【0053】参考例3

反応器中に、参考例1の(1)で得た平均組成式(7)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン100g、エタノール75g、参考例2で使した平均組成式(11)で示されるポリオキシアルキレン49.4g及び塩化白金酸3重量%のエタノール溶液0.3gを仕込み、内温を70~80℃に維持して2時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去し、粒状の重合体を得た。

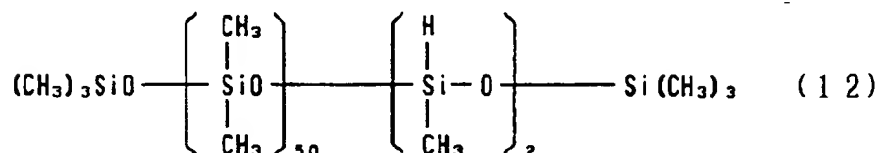
【0054】この重合体33重量部と、ジメチルポリシロキサン（粘度6cS）67重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下で十分に混練し、膨潤させてシリコン組成物を作製した。この組成物は滑らかな感触を有し、粘度が10,600cPの均一なペースト状であった。

#### 【0055】参考例4

反応器中に、平均組成式(12)

【0056】

【化8】



【0057】で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン100g、エタノール57g、参考例2で使した平均組成式(11)で示されるポリオキシアルキレン13.5g及び塩化白金酸3重量%のエタノール溶液0.3gを仕込み、内温を70~80℃に維持して2時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去し、粒状の重合体を得た。

【0058】この重合体20重量部とジメチルポリシロキサン（粘度6cS）80重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下で十分混練し、膨潤させてシリコン組

was acquired.

[0052] Fully kneading under shear stress after dispersing mixing polymer 33 parts by weight and dimethyl polysiloxane (viscosity 6 cs) 67 parts by weight which it acquires, with triple roll mill, swelling doing, it produced silicone composition. This composition had smooth feel, viscosity was uniform paste composition of 24,800 cP.

#### [0053] Reference Example 3

In reactor, organo hydrogen polysiloxane 100g which is shown with average composition formula (7) which is acquired with (1) of Reference Example 1, ethanol 75g, polyoxyalkylene 49.4g which is shown with average composition formula (11) which is used with Reference Example 2, ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt% was inserted, internal temperature was maintained in the 70 to 80 °C and 2 hours after agitating, solvent was removed under the vacuum, polymer of particulate was acquired.

[0054] Under shear stress kneading in fully after dispersing mixing this polymer 33 parts by weight and dimethyl polysiloxane (viscosity 6 cs) 67 parts by weight, with triple roll mill, swelling doing, it produced the silicone composition. This composition had smooth feel, viscosity was uniform paste of 10,600 cP.

#### [0055] Reference Example 4

In reactor, average composition formula (12)

[0056]

[Chemical Formula 8]

[0057] So organo hydrogen polysiloxane 100g and ethanol 57 g which are shown, polyoxyalkylene 13.5g which is shown with average composition formula (11) which is used with Reference Example 2, ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt% was inserted, internal temperature was maintained in 70 to 80 °C and 2 hours after agitating, solvent was removed under vacuum, polymer of particulate was acquired.

[0058] Fully kneading under shear stress after dispersing mixing this polymer 20 parts by weight and dimethyl polysiloxane (viscosity 6 cs) 80 parts by weight, with triple roll mill,

成物を作製した。この組成物は、滑らかな感触を有し、粘度が22,800cPの均一なペースト状であった。

#### [0059] 参考例5

反応器中に、参考例2で使用した平均組成式(10)のオルガノハイドロジェンポリシロキサン100g、エタノール103g、参考例2で使用した平均組成式(11)で示されるポリオキシアルキレン23.6g、25℃における粘度が6cSであるジメチルポリシロキサン82.4g及び塩化白金酸3重量%のエタノール溶液0.3gを仕込み、内温を70～80℃に維持して2時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去したところ、シリコン重合体が得られた。

[0060] ついで、このシリコン重合体100重量部に25℃における粘度が6cSであるジメチルポリシロキサン100重量部を分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下で十分混練し、膨潤させてシリコン組成物を作製した。このものは滑らかな感触を有し、粘度が82,800cPである均一なペースト状組成物であった。

#### [0061] 参考例6

反応器中に、参考例4で使用した平均組成式(12)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン100g、エタノール95g、参考例2で使用した平均組成式(11)のポリオキシアルキレン13.5g、25℃における粘度が5cSであるジメチルポリシロキサン75.7g及び塩化白金酸3重量%のエタノール溶液0.3gを仕込み、参考例5と同様に処理して重合体を作った。

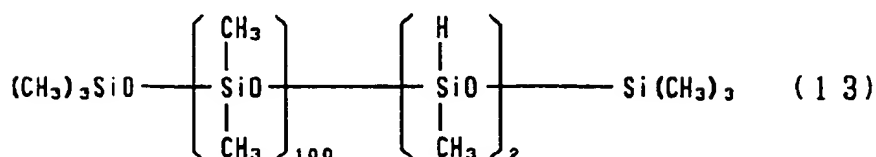
[0062] つぎにこの重合体100重量部とオクタメチルシクロテトラシロキサン200重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下に十分混練して膨潤されたシリコン組成物を作製した。このものは滑らかな感触を有する粘度が44,000cPの均一なペースト状組成物であった。

#### [0063] 参考例7

反応器中に、平均組成式(13)

#### [0064]

#### [化9]



swelling doing, it produced silicone composition. This composition had smooth feel, viscosity was uniform paste of 22,800 cP.

#### [0059] Reference Example 5

In reactor, organo hydrogen polysiloxane 100g of average composition formula (10) which is used with Reference Example 2, ethanol 103g, polyoxyalkylene 23.6g which is shown with average composition formula (11) which is used with Reference Example 2, dimethyl polysiloxane 82.4g where viscosity in 25 °C is 6 cs, ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt% was inserted, internal temperature was maintained in 70 to 80 °C and 2 hours after agitating, when solvent is removed under vacuum, silicone polymer acquired.

[0060] Next, fully kneading under shear stress after dispersing mixing the dimethyl polysiloxane 100 parts by weight where viscosity in 25 °C in this silicone polymer 100 parts by weight is 6 cs, with the triple roll mill, swelling doing, it produced silicone composition. this has smooth feel, it was a uniform paste composition where viscosity is the 82,800 cP.

#### [0061] Reference Example 6

In reactor, organo hydrogen polysiloxane 100g which is shown with average composition formula (12) which is used with Reference Example 4, ethanol 95g, polyoxyalkylene 13.5g of average composition formula (11) which is used with Reference Example 2, dimethyl polysiloxane 75.7g where viscosity in 25 °C is 5 cs, You inserted ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt%, treated in same way as the Reference Example 5 and made polymer.

[0062] Fully kneading under shear stress next after dispersing mixing this polymer 100 parts by weight and octamethylcyclotetrasiloxane 200 parts by weight, with triple roll mill, it produced silicone composition which the swelling is done. As for this viscosity which possesses smooth feel was the uniform paste composition of 44,000 cP.

#### [0063] Reference Example 7

In reactor, average composition formula (13)

#### [0064]

#### [Chemical Formula 9]

[0065] で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 100 g、エタノール 74 g、平均組成式が式  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (14) で示されるポリオキシアルキレン 18.5 g、25°Cにおける粘度が 6 cS であるジメチルポリシロキサン 29.6 g 及び塩化白金酸 3 重量%のエタノール溶液 0.3 g を仕込み、参考例 5 と同様に処理して重合体を作った。

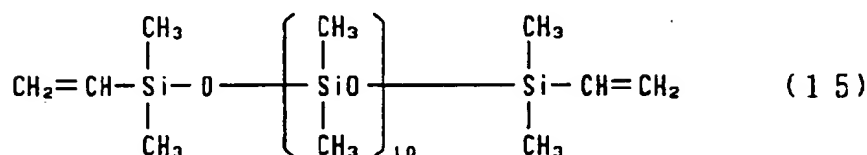
[0066] ついで、この重合体 100 重量部とフェニルトリス(トリメチルシロキシ)シラン 200 重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下に十分混練して膨潤させたシリコン組成物を作製した。このものは滑らかな感触を有する粘度が 25,500 cP の均一なペースト状組成物であった。

#### [0067] 参考例 8

反応器中に、参考例 1 の (1) で得た平均組成式 (8) で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 100 g、エタノール 72 g、平均組成式 (15)

#### [0068]

#### [化 10]



[0069] で示されるジメチルビニルシリル基で末端が封鎖されたジメチルポリシロキサン 28.9 g、25°Cにおける粘度が 30 cS であるジメチルポリシロキサン 14.3 g 及び塩化白金酸 3 重量%のエタノール溶液 0.3 g を仕込み、参考例 5 と同様に処理して重合体を作った。

[0070] ついでこの重合体 22.2 重量部と 25°Cにおける粘度が 6 cS であるジメチルポリシロキサン 77.8 重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下に十分混練してシリコン組成物を作った。このものは滑らかな感触を有する粘度が 48,000 cP の均一なペースト状組成物であった。

#### [0071] 参考例 9

反応器中に、参考例 2 で使用した平均組成式 (10) のオルガノハイドロジェンポリシロキサン 100 g、エタノール 103 g、参考例 2 で使用した平均組成式 (11) のポリオキシアルキレン 23.6 g、1,3-ブチレンジグリコール 82

[0065] So organo hydrogen polysiloxane 100g which is shown, ethanol 74g, polyoxyalkylene 18.5g where average composition formula is shown with  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (14), dimethyl polysiloxane 29.6g where viscosity in 25 °C is 6 cs, You inserted ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt%, treated in same way as the Reference Example 5 and made polymer.

[0066] Next, fully kneading under shear stress after dispersing mixing this polymer 100 parts by weight and phenyl tris(trimethyl siloxy) silane 200 parts by weight, with triple roll mill, it produced silicone composition which the swelling is done. As for this viscosity which possesses smooth feel was the uniform paste composition of 25,500 cP.

#### [0067] Reference Example 8

In reactor, organo hydrogen polysiloxane 100g, ethanol 72g and average composition formula (15) which are shown with the average composition formula (8) which is acquired with (1) of Reference Example 1,

#### [0068]

#### [Chemical Formula 10]

[0069] So with dimethyl vinyl silyl group which is shown end capped chain dimethyl polysiloxane 28.9g, dimethyl polysiloxane 14.3g where viscosity in 25 °C is 30 cs, You inserted ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt%, treated in same way as the Reference Example 5 and made polymer.

[0070] Next this polymer 22.2 parts by weight and fully kneading under shear stress dimethyl polysiloxane 77.8 parts by weight where the viscosity in 25 °C is 6 cs after dispersing mixing, with the triple roll mill, it made silicone composition. As for this viscosity which possesses smooth feel was the uniform paste composition of 48,000 cP.

#### [0071] Reference Example 9

In reactor, organo hydrogen polysiloxane 100g of average composition formula (10) which is used with Reference Example 2, ethanol 103g, polyoxyalkylene 23.6g of average composition formula (11) which is used with Reference Example 2, 1,3-

4 g 及び塩化白金酸 3 重量%のエタノール溶液 0.3 g を仕込み、内温を 70 ~ 80 °C に維持して 2 時間攪拌した後、減圧下で溶媒を除去したところ、シリコン重合体が得られ

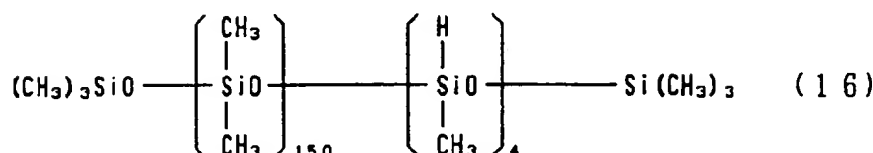
[0072] ついで、このシリコン重合体 100 重量部における粘度が 50 cS であるジメチルポリシロキサン 100 重量部を分散混合した後、三本ロールミルにより剪断混練し、膨潤させてシリコン組成物を作製した。この組成物は滑らかな感触を有し、粘度が 65,000 cP でペースト状組成物であった。

[0073] 参考例 10

反応器中に、平均組成式 (16)

[0074]

[化 11]



[0075] で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 100 g、エタノール 160 g、平均組成式が  $CH_2=CHCH_2O(C_2H_4O)_{30}(C_3H_6O)_{10}-CH_2CH=CH_2$  (17) で示されるポリオキシアルキレン 34.7 g、エチレングリコール 20 g、25 °C における粘度が 10 cS であるジメチルポリシロキサン 13.7 g と塩化白金酸 3 重量%のエタノール溶液 0.3 g を仕込み、参考例 5 と同様に処理して重合体を作った。

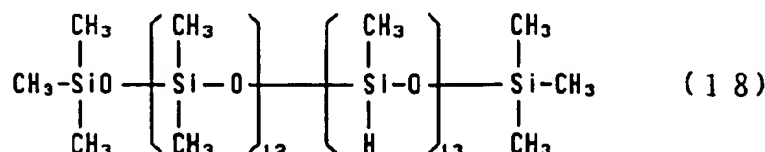
[0076] 次にこの重合体 100 重量部とデカメチルシクロペンタシロキサン 300 重量部とを分散混合した後、三本ロールミルにより剪断力下に十分混練して膨潤させてシリコン組成物を作製した。このものは滑らかな感触を有する粘度が 52,000 cP の均一なペースト状組成物であった。

[0077] 参考例 11

平均構造式が

[0078]

[化 12]



butylene glycol 82.4g ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt% was inserted, internal temperature was maintained in the 70 to 80 °C and 2 hours after agitating, when solvent is removed under the vacuum, silicone polymer acquired.

[0072] Next, fully kneading under shear stress after dispersing mixing the dimethyl polysiloxane 100 parts by weight where viscosity in 25 °C in this silicone polymer 100 parts by weight is 50 cs, with the triple roll mill, swelling doing it produced silicone composition. this has smooth feel, it was a uniform paste composition where viscosity is the 65,000 cP.

[0073] Reference Example 10

In reactor, average composition formula (16)

[0074]

[Chemical Formula 11]

[0075] So organo hydrogen polysiloxane 100g which is shown, ethanol 160g, polyoxyalkylene 34.7g where average composition formula is shown with  $CH_2=CHCH_2O(C_2H_4O)_{30}(C_3H_6O)_{10}-CH_2CH=CH_2$  (17), ethyleneglycol 20g, dimethyl polysiloxane 13.7g where viscosity in 25 °C is 10 cs, You inserted ethanol solution 0.3g of chloroplatinic acid 3 wt%, treated in same way as the Reference Example 5 and made polymer.

[0076] Fully kneading under shear stress next after dispersing mixing this polymer 100 parts by weight and decamethylcyclopentasiloxane 300 parts by weight, with triple roll mill, swelling doing it produced the silicone composition. As for this viscosity which possesses smooth feel was the uniform paste composition of 52,000 cP.

[0077] Reference Example 11

Average structural formula

[0078]

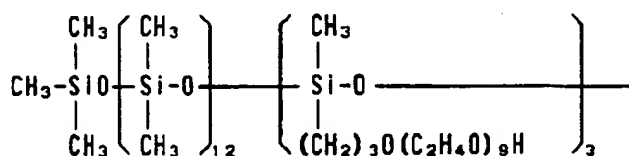
[Chemical Formula 12]



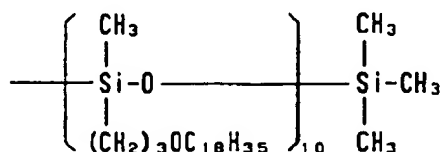
【0079】で示されるメチルヒドロジェンポリシロキサン 183 g (0.1 モル)、アリルオレイルエーテル 308 g (1 モル)、平均構造式が  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$  で示されるアリル化ポリエーテル 136 g (0.3 モル) 及びエタノール 500 g を 2 l のフラスコに秤取し、これに触媒としての塩化白金酸のクロル中和品 (白金濃度 0.5 %, エタノール溶液) 2 g を添加し、エタノール還流下に 5 時間反応させた。反応後溶媒を減圧留去し、不揮発分を濾過し、油状の下記の構造のポリオキシエチレンオレイルエーテル共変性オルガノポリシロキサン 570 g (収率 91 %) を得た。

【0080】

【化 13】



(19)



【0081】参考例 12

参考例 11 で用いたアリルオレイルエーテル 308 g (1 モル) のかわりに、アリルミリスチルエーテル 254 g (1 モル) を用い、参考例 11 と同様に反応、処理して、油状の下記の構造のポリオキシエチレンミリスチルエーテル共変性オルガノポリシロキサン 527 g (収率 92 %) を得た。

【0082】

[0079] So methyl hydrogen polysiloxane 183g(0.1 mole) which is shown, allyl oleyl ether 308g(1 mole), allylation polyether 136g(0.3 mole) where average structural formula is shown with  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$ , ethanol 500g. Balance taking it did in flask of the 2l, it added chloro neutral product (platinum concentration 0.5 %, ethanol solution) 2g of chloroplatinic acid as catalyst to this, 5 hours reacted under ethanol circulation. After reacting solvent vacuum distillation was done, nonvolatile fraction was filtered, the polyoxyethylene oleyl ether comodified organopolysiloxane 570g(yield 91 %) of below-mentioned structure of oily was acquired.

[0080]

[Chemical Formula 13]

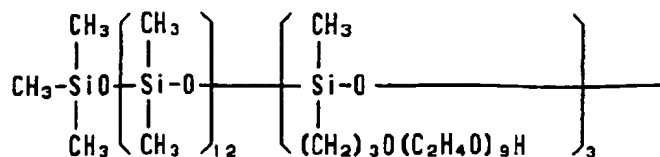
[0081] Reference Example 12

In place of allyl oleyl ether 308g(1 mole) which is used with Reference Example 11, making use of the allyl myristyl ether 254g(1 mole), in same way as Reference Example 11 reacting and treating, it acquired the polyoxyethylene myristyl ether comodified organopolysiloxane 527g(yield 92 %) of below-mentioned structure of oily.

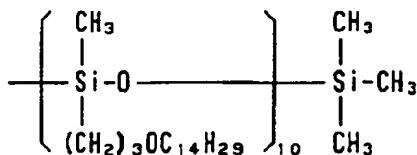
[0082]

【化14】

[Chemical Formula 14]



(20)



【0083】参考例13

[0083] Reference Example 13

参考例11で用いたアリルオレイルエーテル308g(1モル)のかわりに、アリルイソステアerylエーテル310g(1モル)を用い、参考例11と同様に反応、処理して、油状の下記の構造のポリオキシエチレンイソステアerylエーテル共変性オルガノポリシロキサン610g(収率97%)を得た。

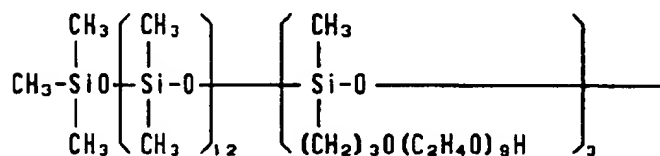
In place of allyl oleyl ether 308g(1 mole) which is used with Reference Example 11, making use of the allyl isostearyl ether 310g(1 mole), in same way as Reference Example 11 reacting and treating, it acquired the polyoxyethylene isostearyl ether comodified organopolysiloxane 610g(yield 97%) of below-mentioned structure of oily.

【0084】

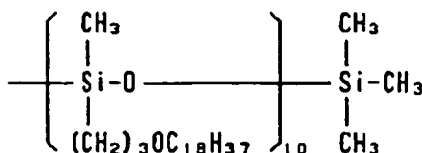
[0084]

【化15】

[Chemical Formula 15]



(21)



【0085】実施例1

[0085] Working Example 1

クリーム：表1に示す処方 of クリームを下記の製法により調製し、それぞれについて下記の方法に従って経時安定性及び使用感の評価、並びに外観の色及び系中の水滴の粒径の測定を行った。結果を表2に示す。

Cream: It manufactured cream of formulation which is shown in Table 1 with below-mentioned production method, following to below-mentioned method concerning respectively, it did color of appraisal, and external appearance of stability over time and feel in use and measurement of particle diameter of the water drop in system. result is shown in Table 2.

【0086】

[0086]

【表 1】

[Table 1]

(重量%)

(処 方)	本発明品			比較品	
	1	2	3	1	2
(1)ペースト状シリコーン組成物 (参考例 2 で得られたもの)	9	9	9	9	—
(2)ジメチルポリシロキサン (粘度6cS)	20	6	6	20	29
(3)トリオクタン酸グリセリル	5	19	19	5	5
(4)ポリオキシアルキレン変性オルガノ ポリシロキサン系界面活性剤 <sup>*1</sup>	2	—	—	—	2
(5)ポリオキシアルキレン変性オルガノ ポリシロキサン系界面活性剤 <sup>*2</sup>	—	2	—	—	—
(6)ポリオキシアルキレン変性オルガノ ポリシロキサン系界面活性剤 (参考例 11 で得られたもの)	—	—	2	—	—
(7)クエン酸	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(8)クエン酸ナトリウム	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
(9)1, 3-ブチレンジグリコール	5	5	5	5	5
(10)防腐剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(11)香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(12)精製水	残量	残量	残量	残量	残量

\*1:前記一般式 (4) 中、 $R^6=R^8=R^9=CH_3$ ,  $R^{10}=H$ ,  $p=20\sim30$ ,  $q=2\sim5$ ,  
 $r=3$ ,  $s=2\sim5$ ,  $t=0$ のもの

\*2:前記一般式 (5) 中、 $R^6=R^{12}=R^{13}=CH_3$ ,  $R^{10}=H$ ,  $R^{11}$ =炭素数16のアルキル基,  
 $p=20\sim60$ ,  $q=1\sim10$ ,  $r=3$ ,  $s=2\sim10$ ,  $t=2$ ,  $u=2\sim20$ のもの

## 【0087】 (製法)

- A. 成分 (4) ~ (6) に成分 (7)、(8) 及び成分 (12) の一部を徐々に加えて攪拌混合し、ゲル状組成物を得る。
- B. 成分 (1) ~ (3) を混合した後、Aを加えて70℃とする。
- C. 成分 (9)、(10) 及び成分 (12) の残部を混合加熱溶解し、70℃とする。
- D. BにCを加えて乳化した後、成分 (11) を加えて冷却し、油中水型クリームを得た。

## (評価方法)

経時安定性：乳化組成物を50℃の恒温槽に放置し、4週間後の状態を観察し、下記基準により評価した。

○：状態変化なく良好

△：わずかに分離、凝集発生

## [0087] (production method)

- A. Adding component (7), (8) and portion of component (12) to the component (4) to (6) gradually, it agitates mixes, obtains gel composition.
- B. After mixing component (1) to (3), it makes 70 °C including A.
- C. Mixed thermal decomposition it does component (9), (10) and remainder of the component (12), makes 70 °C.
- D. It cooled in B after emulsifying including C, including component (11), acquired water-in-oil type cream.

## (evaluation method)

Stability over time : It left emulsified composition in constant temperature tank of 50 °C, observed state after the 4 weeks, it appraised with below-mentioned reference .

.circ.: Without state change good .

: To separate barely, agglomeration .

× : 明らかに分離、凝集発生

X : To separate clearly, agglomeration .

使用感の官能評価 : 表 2 中に示した項目について、下記基準により評価した。

Sensory evaluation of feel in use. : You appraised concerning item which is shown in Table 2, with the below-mentioned reference .

◎ : 非常に良い

.dbl circ. : Very good

○ : 良い

.circ.: It is good

△ : 普通

: Normally

× : 悪い

X : It is bad

【0088】

[0088]

【表 2】

[Table 2]

	本発明品			比較品	
	1	2	3	1	2
経時安定性	○	○	○	○	△
さっぱり感 しっとり感 塗布時のなめらかさ	◎ ○ ◎	◎ ○ ◎	○ ◎ ◎	◎ △ ○	○ △ ○
外観 水滴の粒径 (μ)	白 1 ~ 4	白 1 ~ 4	白 1 ~ 4	薄いグレー 2 ~ 20	白 1 ~ 4

【0089】表 2 の結果から明らかな如く、本発明のクリームは非常に安定で、かつ使用感も良好なものであり、また白色の外観を呈したきめの細かい乳化状態であった。これに対して界面活性剤を用いない比較品 1 のクリームは、経時安定性は良好であったが、水滴の粒径が大きく、外観的にも本発明品とは異なっており、使用感も塗布時のなめらかさがやや劣るものであった。またペースト状シリコン組成物を用いない比較品 2 のクリームは、乳化状態は本発明品と同様であったが、経時安定性、使用感共に満足できるものではなかった。

[0089] As though it is clear from result of Table 2, cream of this invention in stability, at same time feel in use was good ones very, was the emulsified state where skin texture which in addition displays external appearance of the white is small. As for cream of comparative article 1 which does not use surfactant vis-a-vis this, as for stability over time it was a good, but particle diameter of water drop was large, we differed from article of this invention even in external, feel in use it was something where smoothness when applying is inferior a little. In addition as for cream of comparative article 2 which does not use the paste silicone composition, as for emulsified state it was similar to article of this invention, but both the stability over time and feel in use it was not something which it can be satisfied.

【0090】実施例 2

[0090] Working Example 2

クリーム状ファンデーション :

Cream foundation :

(処方)

( formulation )

( wt% )

(重量%)

(1) ペースト状シリコン組成物	(1) Paste silicone composition	
(参考例5で得られたもの)	(Those which are acquired with Reference Example 5.)	
8.0	8.0	
(2) ジメチルポリシロキサン (粘度 6 cS)	(2) Dimethyl polysiloxane (viscosity 6 cs)	7.0
7.0		
(3) トリオクタン酸グリセリル	(3) Glycerine trioctanoate	14.0
14.0		
(4) ジイソオクタン酸ネオペンチルグリコール	(4) Neopentyl glycol diisooctanoate	5.0
5.0		
(5) ホホバ油	(5) Jojoba oil	2.0
2.0		
(6) ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン系	(6) Polyoxyalkylene modified organopolysiloxane-based	
界面活性剤 (参考例 11 で得られたもの)	Surfactant (Those which are acquired with Reference Example 11.)	1.0
1.0		
(7) 酸化チタン	(7) Titanium dioxide	8.0
8.0		
(8) 着色顔料	(8) Coloring pigment	4.0
4.0		
(9) マイカ	(9) Mica	3.0
3.0		
(10) タルク	(10) Talc	3.0
3.0		
(11) 1,3-ブチレングリコール	(11) 1,3-butylene glycol	4.8
4.8		
(12) 防腐剤	(12) Preservative	0.1
0.1		
(13) 香料	(13) Fragrance	0.1
0.1		
(14) 精製水	(14) Purified water	remaining amount
残量		
(製法)	(production method)	
A. 成分(1)～(6)を混合後、成分(7)～(10)を加えて均一分散する。	A. component (1) to (6) after mixing, uniform dispersion is done including component (7) to (10).	
B. 成分(11)、(12)、(14)を加熱溶解し、Aに加えて乳化し、これに成分(13)を加えて冷却する。	B. component (11), (12), thermal decomposition it does (14), it emulsifies in addition to the A, it cools in this including component (13).	

上記の如くして得られた実施例のクリーム状ファンデーションは、経時安定性に優れると共に使用感もさっぱりとしてべっつきの感じられないものであり、しかも撥水性が良好で化粧性の高いものであった。

As though it is a description above, doing, as for cream foundation of the Working Example which it acquires, as it is superior in stability over time, feel in use refreshing, it was something where tackiness is not felt, furthermore the water repellency a good it was it was something where cosmetic effect is high.